

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

Reference (6)

(11) 特許番号

第2846954号

(45) 発行日 平成11年(1999) 1月13日

(24) 登録日 平成10年(1998) 10月30日

(51) Int. Cl. 識別記号

B41C 1/05

B41N 1/12

F I

B41C 1/05

B41N 1/12

請求項の数 5 (全12頁)

(21) 出願番号 特願平5-520283

(86) (22) 出願日 平成5年(1993) 5月10日

(65) 公表番号 特表平7-506780

(43) 公表日 平成7年(1995) 7月27日

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 3 / 0 4 1 8 2

(87) 国際公開番号 W O 9 3 / 2 3 2 5 2

(87) 国際公開日 平成5年(1993) 11月25日

審査請求日 平成8年(1996) 5月17日

(31) 優先権主張番号 8 8 0 , 7 9 2

(32) 優先日 1992年5月11日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(73) 特許権者 999999999

イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール
・アンド・カンパニー

アメリカ合衆国デラウェア州 19898. ウ
イルミントン. マーケットストリート10
07

(72) 発明者 クツシユナー, ステイーブン

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07
738. リンクロフト. ホイスバリングバイ
ンズドライブ39

(72) 発明者 フアン, ロクシー・ニー

アメリカ合衆国ニュージャージー州 08
816. イースト ブランズウィック. ヘリ
テイツジコート3

(74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

審査官 中澤 俊彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単層フレキシグラフ印刷板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 可撓性支持体の頂部にあるエラストマー層を強化して、必要に応じてこのエラストマー層の頂部上に除去可能なカバーシートを有することのできる、レーザーで彫刻可能なフレキシグラフ印刷エレメントを作成し、この場合強化は、機械的、光化学的および熱化学的強化またはこれらの組合せからなる群から選択されるが、但し熱化学的強化は、硫黄、硫黄含有化合物または過酸化物以外の架橋剤を用いて実施されるものとし、そして

(b) 工程 (a) のレーザーで彫刻可能なエレメントを予め選定した少なくとも一つのパターンに従ってレーザー彫刻してレーザー彫刻されたフレキシグラフ印刷板を作成するが、但しカバーシートが存在する場合は、レーザー彫刻に先立ってそれを除去するものとする

こととなる、単層フレキシグラフ印刷板を製造する方法。

【請求項2】 レーザー彫刻された印刷板に、活性線への全体露光、加熱またはこれらの組合せからなる群から選択される、少なくとも一つのレーザー彫刻の後処理を施す、請求項1記載の方法。

【請求項3】 架橋剤と反応できる反応基を有する少なくとも一つのエラストマーと少なくとも一つの架橋剤と光開始剤系との光で開始される反応の生成物からなるエラストマー層を光化学的に強化する、請求項1記載の方法。

【請求項4】 架橋剤と反応できる反応基を有する少なくとも一つのエラストマーと、硫黄、硫黄を含有する化合物、または過酸化物を含有しない少なくとも一つの架橋剤との熱化学的に開始される反応の生成物からなるエラ

ストマー層を熱化学的に強化する、請求項1記載の方法。

【請求項5】(a) 可撓性の支持体と、

(b) レーザー彫刻可能な強化されたエラストマー層であって、このエラストマー層が、機械的または熱化学的に単一的に強化されているか、または機械的かつ光化学的に、機械的かつ熱化学的に、または光化学的かつ熱化学的に、または機械的、光化学的かつ熱化学的に複合的に強化されており、但し熱化学的強化は、硫黄、硫黄含有化合物または過酸化物以外の架橋剤を用いて実施されるものとする

からなる、レーザー彫刻可能な単層フレキシグラフ印刷エレメント。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明はフレキシグラフ印刷板の製造方法、そして特にレーザー彫刻された単層フレキシグラフ印刷板の製造方法に関し、またレーザー彫刻可能なフレキシグラフ印刷エレメントにも関する。

発明の背景

印刷板が特に、例えばボール紙、プラスチックフィルムなどの包装用材料のような、波型のあるまたは平滑な表面へのフレキシグラフ印刷で使用されることは広く知られている。

これまで使用されてきたフレキシグラフ印刷板は典型的には、加硫されたゴムからつくられる印刷板である。ゴムは強力な溶媒とともに使用でき、インキの転写が良く、弾力性が高くそして圧縮性が高いので選好された。ゴムエレメントは適当な鋳型内でゴムを加硫することにより製造された。

ごく最近、ゴムエレメントをレーザーで直接彫刻することが可能になっている。レーザーによる彫刻はゴム印刷板に対して種々な可能性を与えている。エネルギーが高度に集中されそして制御可能であるレーザーは、非常に細かな精細度をもってゴムを彫刻できる。印刷板のリリースは様々に変化させうる。このような印刷板のドットゲインに影響を及ぼすように、極めてきつい勾配を、またゆるやかに減少する勾配を彫刻できる。

商業的に使用するゴムは天然のものまたは合成によるものであってよい。合成ゴムの例には、エチレン-プロピレン-ジエンモノマーエラストマー (EPDM) があり、これはレーザーで彫刻できるフレキシグラフ印刷エレメントを製造するのに使用できる。天然ゴムまたは合成ゴムから製造されるエレメントは、化学的架橋を行うのに硫黄、硫黄含有化合物または過酸化物による加硫を必要とする。このような材料は以下に「ゴム」と称する。さらにこのような加硫されたエレメントは、印刷に適する均一な厚さと平滑な表面とを得るための粉砕を必要とする。これは著しく時間をくいた労働集約的である。

1970年12月22日にCaddellに与えられたU. S. 3, 549, 733

は、ポリマー印刷板を製造する方法を記載している。この印刷板は、ポリマーを融蝕し表面に凹みをつくるのに十分な強度を有するレーザービームにポリマー材料の層を曝露することによりつくられる。

発明の概要

本発明は、

(a) 可撓性支持体の頂部にあるエラストマー層を強化して、必要に応じてこのエラストマー層上に除去可能なカバーシートを有することのできる、レーザーで彫刻可能なフレキシグラフ印刷エレメントを作成し、この場合強化は、機械的、光化学的および熱化学的強化またはこれらの組合わせからなる群から選択されるが、但し熱化学的強化は、硫黄、硫黄含有化合物または過酸化物以外の架橋剤を用いて実施されるものとし、そして

(b) 工程(a)のレーザーで彫刻可能なエレメントを予め選定した少なくとも一つのパターンに従ってレーザー彫刻するが、但しカバーシートが存在する場合は、レーザー彫刻に先立ってそれを除去するものとする

ことからなる、単層フレキシグラフ印刷板を製造する方法に関する。

第2の実施態様において本発明は、

(a) 可撓性の支持体と、

(b) レーザー彫刻可能な強化されたエラストマー層であって、このエラストマー層が、機械的または熱化学的に単一的に強化されているか、または機械的かつ光化学的に、機械的かつ熱化学的に、または光化学的かつ熱化学的に、または機械的、光化学的かつ熱化学的に複合的に強化されており、但し熱化学的強化は、硫黄、硫黄含有化合物または過酸化物以外の架橋剤を用いて実施されるものとする

からなる、レーザー彫刻可能な単層フレキシグラフ印刷エレメントに関する。

第3の実施態様において本発明は、

(a) 可撓性の支持体と、

(b) レーザー彫刻可能な強化されたエラストマー層であって、このエラストマー層が、少なくとも一つの熱可撓性エラストマーを含み、そして機械的または熱化学的に単一的に強化されているか、または機械的かつ光化学的に、機械的かつ熱化学的に、光化学的かつ熱化学的にまたは機械的、光化学的かつ熱化学的に複合的に強化されている

からなる、レーザー彫刻可能な単層フレキシグラフ印刷エレメントに関する。

発明の詳細

レーザーはある材料を融蝕するのに十分なパワー密度を生むことができる。高出力二酸化炭素レーザーのようなレーザーは木材、プラスチックおよびゴムのような多くの材料を融蝕できる。レーザーからの出力が、適当なパワー密度をもって基体上の特定の点に集中すると、有機固体から材料を深く除去してリリースをつくること

できる。レーザービームによって打撃されない領域は除去されない。従って、レーザーの使用は、適切な材料中に極めて複雑な彫刻を行うことを可能にする。

本明細書で用いる「レーザー彫刻可能」という用語は、十分な強度を有するレーザービームに露光される材料の領域が、フレキシグラフに適用するのに十分な解像度とレリーフ深さをもって物理的に切り離されるように、レーザー放射線吸収できる強化された材料を言う。強化された材料によってレーザー放射線が直接吸収されない場合、後記するようにレーザー放射線を吸収成分を添加することが必要となるであろうことが理解されよう。「物理的に切り離される」とは、上記のように露光された材料が除去されるか、あるいは、真空クリーニングまたは真空洗浄のようななんらかの機械的手段によりまたは表面に向けてガス流を当ててばらばらになった粒子を除去することにより、除去が可能であることをいう。

本明細書で用いる場合「単層」という用語は、支持体の頂部に、または、カバーシートを用いる場合には、支持体とカバーシートとの間に強化された単一のエラストマー層があることを意味する。さらにこの用語は、同一組成の複数の層を積み重ねることによって単一の層が形成されるエレメントをも包含する。

驚くべきことにそして予想外に、単層フレキシグラフ印刷エレメントを強化しそしてレーザー彫刻することにより、フレキシグラフ印刷板を製造できることが見出された。これらのエレメントは従来のゴム印刷エレメントのもつ靱性をもたないので、このことは驚きでありまた予想外であった。このような非ゴム質の印刷エレメントはレーザー彫刻の過程で過度に融解し、従って印刷板上に低品質で解像度の低い画像が形成されるであろうと予想された。従って本発明の方法およびエレメントは、包装工業で必要とされる高い解像力を有するフレキシグラフ印刷板を製造するために、レーザー彫刻可能なゴムのフレキシグラフ印刷エレメントの代替品を提供する。

本発明の方法およびレーザー彫刻可能な単層フレキシグラフ印刷エレメントは、時間のかかる加硫を必要としないエラストマー材料を利用した均一な厚さを得るために粉砕工程が必要である。厚さの均一なこのようなエレメントは、押出成形およびカレンダー積層、流延、吹付けまたは浸漬コーティングのような種々の方法によって製造できる。さらに有害な硫黄または硫黄含有架橋剤での処理が不要である。

このエラストマー材料は、継ぎ目のない連続した印刷エレメントを製造するのに特に有利に使用できる。平らなシートエレメントは、円筒状の型、通常は印刷用スリーブまたは印刷用シリンダーそのもののまわりにこのエレメントを巻き、そして端部をともに融合して継ぎ目のない連続したエレメントを形成することにより再加工することができる。加硫されたゴムは不可逆的に架橋され

ており、従って、網状構造を破壊しないかぎり溶解または融解し得ないので上記のような融合は不可能である。

この連続した印刷エレメントは、壁紙、装飾用紙および贈答品包装紙のような連続的なデザインのフレキシグラフ印刷に適用されてきた。さらに、このような連続した印刷エレメントは、慣用的なレーザー彫刻装置上に取付けるのに十分に適している。印刷エレメントを巻き付けるスリーブまたはシリンダーは、エレメント端部が融合されている場合、レーザー彫刻装置上に直接取り付けることができ、彫刻工程において回転ドラムとして機能する。

特記しないかぎり、レーザー彫刻可能な「単層フレキシグラフエレメント」という用語は、平坦なシートおよび継ぎ目なしの連続した形のものを含め、但しこれらに限定されることなく、フレキシグラフ印刷に好適な任意の形状の板またはエレメントを包含する。

本発明の方法およびレーザー彫刻可能な単層フレキシグラフ印刷エレメントを用いて作業することの別な利点は、慣用的なゴム板に随伴する有害な臭気がレーザー彫刻中に最小となることである。

本発明の単層エレメントの利点は可撓性支持体が存在するためにこれらのエレメントが寸法安定性を有することである。

本発明の方法およびエレメントは、後述するようにレーザー彫刻に適するエラストマー層をつくるために、機械的、光化学的および熱化学的強化あるいはこれらの組合わせから選択される少なくとも一種の強化法を用いて強化されうるエラストマー材料からつくられる。但し熱化学的強化は硫黄、硫黄含有化合物または過酸化物以外の架橋剤を用いて実施される。このような強化は、本発明のレーザー彫刻可能な単層フレキシグラフ印刷エレメントを利用する場合の極めて重要なファクターである。

単層フレキシグラフ印刷板を製造するための本発明の方法は、

(a) 可撓性支持体の頂部にあるエラストマー層を強化して、必要に応じてこのエラストマー層上に除去可能なカバーシートを有することのできる、レーザーで彫刻可能なフレキシグラフ印刷エレメントを作成し、この場合強化は、機械的、光化学的および熱化学的強化またはこれらの組合わせからなる群から選択されるが、但し熱化学的強化は、硫黄、硫黄含有化合物または過酸化物以外の架橋剤を用いて実施されるものとし、そして

(b) 工程 (a) のレーザーで彫刻可能なエレメントを予め選定した少なくとも一つのパターンに従ってレーザー彫刻するが、但しカバーシートが存在する場合は、レーザー彫刻に先立ってそれを除去するものとすることからなる。

得られるエレメントが後に論ずるごとくレーザー彫刻可能なように、適したエラストマー材料が選択されねばならない、さらに、得られる印刷板はフレキシグラフ印

刷に伴ういくつかの特性をもたねばならない。これらの特性には、可撓性、弾性、ショアーA硬度、インキ相溶性、耐オゾン性、耐久性および解像力が含まれる。レーザー彫刻に際して何らかの有毒ガスの放出を避けるために、エラストマー材料はハロゲンまたは、硫黄のような異種原子を含まないのがやはり好ましいが、このことは必須的ではない。従ってフレキシグラフにとって好ましい特性が得られるかぎり、単一のエラストマー材料またはそれらの組合わせのいずれかが使用できる。

このようなエラストマー材料の例は、Chandlerらの編集になるPlastics Technology Handbook (1987年刊)に記載されており、これの開示は参照によって本明細書に組み入れられる。これには、ブタジエンとスチレンとのコポリマー、イソブレンとスチレンとのコポリマー、スチレン-ジエン-スチレントリブロックコポリマーなどのようなエラストマー材料が含まれるが、これらに限定されはしない。このブロックコポリマーのいくつかは、U.S.特許4,323,636, 4,430,417および4,045,231中に記載があり、これらの特許の開示は参照によって本明細書中に組み入れられている。これらのトリブロックコポリマーは、三つの基本的なタイプのポリマーに分けることができる。すなわち、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン (SBS)、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン (SIS)、またはポリスチレン-ポリ(エチレンブチレン)-ポリスチレン (SEBS)。

非架橋のポリブタジエンおよびポリイソブレン；ニトリルエラストマー；ポリクロロブレン；ポリイソブチレンおよび他のブチルエラストマー；クロロスルホン化ポリエチレン；ポリサルファイド；ポリアルキレンオキサイド；ポリホスファゼン；アクリレートおよびメタクリレートのエラストマー性のポリマーおよびコポリマー；エラストマー性のポリウレタンおよびポリエステル；エチレン-プロピレンコポリマーおよび非架橋のEPDMのようなオレフィンのエラストマー性のポリマーおよびコポリマー；ビニルアセテートおよびその部分的に水素化された誘導体のエラストマー性のコポリマーもまた挙げることができる。本明細書で用いる場合エラストマーという用語は、コアシエルマイクロゲルおよびマイクロゲルと予備的に生成された巨大分子ポリマーとのブレンド、例えばFrydらのU.S.特許4,956,252および5,075,192中に記載のようなものを包含する。これらの特許の開示は参照によって本明細書中に組み入れられている。

多くの場合、熱可塑性エラストマーを使用してエラストマー層を調製するのが好ましい。熱可塑性エラストマー層が機械的に単一に強化される場合、エラストマー層は熱可塑性のままである。しかしながら、熱可塑性エラストマー層が、単一的にまたは他の強化法と組合わされて、光化学的または熱化学的に強化される場合、エラストマー層はエラストマー性を保持するものの、このような強化の後には、もはや熱可塑性ではない。

機械的強化は補強材と称される物質を含ませることによって達成できる。このような物質は、エラストマー材料の機械的特性例えば引張強度、剛性、引裂抵抗、および耐摩耗性を増大する。本発明の方法およびエレメントにおける機械的補強材とみなされるためには、添加物は、別な機械的特性に対するその影響が何であれ、エラストマー材料をレーザー彫刻してフレキシグラフ印刷板ができるようにエラストマー材料を変成しなければならない。補強材として使用できる添加物はエラストマー材料の組成に応じて変化することが理解されよう。従って、あるエラストマー中で補強材である物質は別なエラストマー中で補強材として機能しないこともある。

一般に補強材は粒状物質であるが、すべての材料が補強材として役立つとはいえない。好適な補強材はエラストマー材料に応じて選択される。このような補強材の例には、カーボンブラック、シリカ、 TiO_2 、炭酸カルシウムおよび硅酸カルシウム、硫酸バリウム、グラファイト、雲母、アルミニウムならびにアルミナのそれぞれ微粒子が含まれてよいが、これらに限定されはしない。

補強材の量は増加すると、エラストマー材料のレーザー彫刻性と機械的特性との同時的な改善を惹き起しつつ、ついには最大の改善に到達する。この改善は特定の組成について最適の配合を示す。この点を過ぎると、エラストマー材料の特性は悪化することになる。

補強材の有効性はその粒子寸法およびそり凝集するかまたは鎖状物を形成する傾向にも依存する。一般に、引張強度、摩耗および引裂抵抗、硬度および靱性は粒子寸法の減少とともに増大する。カーボンブラックを補強材として使用する場合、通常粒子寸法は直径200~500Åである。他の補強材については、直径数マイクロメートルまでの粒子寸法を使用できる。集塊物または鎖状物を形成する傾向のある補強材は、エラストマー中に一層分散しにくくそして剛性と硬度とは比較的高いが、引張強度と靱性とは低い材料が得られる。

光化学的強化は、光硬化性材料をエラストマー層中に含ませそしてこの層を活性線に露光することによって実施される。光硬化性材料は周知であり、またそれには光架橋性もしくは光重合性の系またはこれらの組合せがある。一般に、光架橋は、予め生成されたポリマーを架橋して実質的に不溶性の架橋されたポリマー網構造を形成すると起きる。光架橋は、ポリマー鎖に直接結合している反応性の懸垂基を二量化するかあるいはポリマーを光活性のある別な多官能性架橋剤と反応させるかのいずれかによって起きる。一般に光重合は、比較的低い分子量のモノマーまたはオリゴマーが光で開始される陽イオン重合または遊離ラジカル重合を行って実質的に不溶性のポリマーを生成する際に起きる。いくつかの系においては、光架橋と光重合の両方が起きる。

エラストマー中に配合することのできる光硬化性材料は一般に、光開始剤またはその系（以下「光開始剤系」

と称する)と、(i)重合することのできるモノマーまたはオリゴマー、(ii)エラストマーの懸垂基をなす互いに反応しうる反応基または(iii)エラストマーの懸垂基をなす反応基とこれと反応しうる架橋剤とのいずれか一つを含む。

この開始剤系は、活性線照射されると遊離ラジカル架橋反応もしくは重合反応または陽イオン架橋反応もしくは重合反応を開始する化学種を生成する系である。活性線とは、紫外線、可視光線、電子ビームおよびX線を含むがこれらに限らない高エネルギー放射線を意味する。現用の遊離ラジカル反応のための光開始剤系はほとんどが、二つのメカニズムつまり光崩壊(photofragmentation)および光で誘発される水素引き抜きのうちの一つに基づいている。第1のタイプの好適な光開始剤系には、ベンゾイルパーオキシドのような過酸化物;2,2'-アゾビス(ブチロニトリル)のようなアゾ化合物;ベンゾインおよびベンゾインメチルエーテルのようなベンゾイン誘導体;2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェンのようなアセトフェノンの誘導体;ベンゾインのケトキシムエステル;トリアジンおよびビイミダゾールがある。第2のタイプの好適な光開始剤にはアントラキノンおよび水素供与体;ベンゾフェノンおよび第3アミン;単独のベンゾフェノンを伴ったミヒラーズケトン;チオキサントン;および3-ケトクマリンがある。

陽イオン架橋反応または重合反応にとって好適な光開始剤系は、エチレンオキシドまたはエポキシ誘導体の重合を開始することのできるルイス酸または陽子ブレンステッド酸を照射の際に生成する系である。このタイプの光開始剤系はほとんどジアソニウム、イオドニウムおよびスルホニウム塩のようなオニウム塩である。

上記に論じた光開始剤系には増感剤もまた含まれてよい。一般に増感剤は反応を開始する成分が吸収するのは異なる波長で放射線を吸収しそして吸収されたエネルギーをその成分に移転する物質である。このようにして活性線の波長を調整できる。

上述したごとく、エラストマーは遊離ラジカルで誘発される架橋反応または陽イオン架橋反応を行いうる懸垂基を有することができる。遊離ラジカルで誘発される架橋反応を行いうる懸垂基は一般に、一飽和および多飽和アルキル基のようにエチレン不飽和の部位を含む基;アクリル酸およびメタクリル酸ならびにエステルである。懸垂架橋基はシナモイルまたはN-アルキルスチルバゾリウム懸垂基の場合のようにそれ自体が感光性であることもある。陽イオン架橋反応を行いうる懸垂基には置換されたおよび非置換のエポキシドおよびアジリジンがある。

懸垂反応基と反応させるために追加的な多官能性架橋剤を添加できる。このような架橋剤の例には、下記に論じる多官能性モノマーが含まれる。

遊離ラジカル重合を行うモノマーは典型的には、エチ

レン性不飽和化合物である。一官能性化合物の例には、アルコールのアクリレートエステルおよびメタクリレートエステルおよびこれらの低分子量オリゴマーがある。遊離ラジカルで誘発される付加反応を行いうる二つまたはそれ以上の不飽和な部位を有する好適なモノマーおよびオリゴマーの例には、多価アルコールのポリアクリレートエステルおよびポリメタクリレートエステル例えばトリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、1,6-ヘキサンジオールおよびペンタエリスリトールならびにこれらの低分子量オリゴマーがある。各ヒドロキシル基が数分子のエチレンオキシドと反応されているエトキシ化トリメチロールプロパンのエステルならびにビスフェノールAジグリシジルエーテルから誘導されるモノマーおよびウレタンから誘導されるモノマーもまた使用されてきた。陽イオン重合を行うモノマーには一官能性および多官能性のエポキシドおよびアジリジンが含まれる。バインダー中に残余の反応部位例えば残余の不飽和基またはエポキシド基がある場合には、架橋剤はバインダーとも反応できる。

光架橋性および光重合性系の例は、いくつかの文献例えばA. ReiserのPhotoreactive Polymers (John Wiley & Sons, NYにより1989年刊行)、J. KosarのLight-Sensitive Systems (John Wiley & Sons, NYにより1965年刊行)、ChenらのU.S. 特許4,323,637、GruelzmacherらのU.S. 特許4,427,759およびFeinbergらのU.S. 特許4,894,315中に論ぜられており、これらの文献の開示は参照によって本明細書中に組み入れられている。

熱化学強化は、熱を受ける時に硬化反応を行う物質をエラストマーに含めることにより実施される。熱化学的に硬化可能な物質の一つのタイプは、上述した光化学的に硬化可能な物質に似ておりまた熱開始剤系と、遊離ラジカル付加反応を行いうるモノマーまたはオリゴマーを含む。熱開始剤系には、一般に、有機過酸化物またはハイドロパーオキシド例えばベンゾイルパーオキシドが用いられる。好適なモノマーおよびオリゴマーには、光硬化性の系と組合わされる上述した一官能性および多官能性化合物がある。厳密にいうと、これらのモノマーの多くは、熱開始剤系が存在しない場合でさえ加熱される時に重合反応および架橋反応を行う。しかしながら、このような反応はより制御可能性が低いので、熱開始剤系を含ませるのが一般に好ましい。

熱化学的に硬化可能な第2のタイプの物質は、必要ならルイス酸または塩基のような触媒を伴った熱硬化性樹脂である。加熱工程はエラストマーに悪影響を与えない温度で実施せねばならない。使用可能な熱硬化性樹脂の種類には、ノボラックおよびクレゾールのようなフェノール-ホルムアルデヒド樹脂;尿素ホルムアルデヒド樹脂およびメラミン-ホルムアルデヒド樹脂;飽和および不飽和のポリエステル樹脂;エポキシ樹脂;ウレタン樹脂;およびアルキッド樹脂が含まれる。このような樹脂

およびそのための好適な触媒はこの技術分野で周知である。

熱化学的に硬化可能な第3のタイプの物質においてエラストマーは加熱される時に、(i)互いに反応して架橋された網構造を形成するかあるいは(ii)架橋剤と反応する反応性の懸垂基を有する。(i)および(ii)のタイプは双方とも必要なら触媒を含んでよい。エラストマーの懸垂基としてまた別個な架橋剤中において、ともに使用可能である反応性基の種類の例には、反応してアミド結合を生成するアミノ基と酸基または酸無水物の基；反応してエステル結合を生成するアルコール基と酸基または酸無水物の基；反応してウレタン結合を生成するイソシアネート基とアルコール基；反応してイミド結合を生成するジアンハイドライド基とアミノ基などがある。本明細書に述べる熱化学的強化には、硫黄、硫黄含有化合物または過酸化物のような架橋剤の使用は関与しない。しかしながら、上述したとおり過酸化物は光開始剤または熱開始剤としては使用できることが理解されよう。

いくつかの場合には、エラストマー材料は例えば、機械的強化と追加的な光化学的または熱化学的強化とにより、または光化学的強化と熱化学的強化との双方により複合的に強化されてよい。機械的、光化学的および熱化学的強化をすべて行うことさえ望ましいであろう。

第2の態様において本発明は、

(a) 可撓性の支持体と、

(b) レーザー彫刻可能な強化されたエラストマー層からなる印刷エレメントであって、このエラストマー層が、機械的または熱化学的に単一的に強化されており、あるいは機械的かつ光化学的に、機械的かつ熱化学的に、または光化学的かつ熱化学的に、または機械的、光化学的かつ熱化学的に複合的に強化されており、しかも熱化学的強化は、硫黄、硫黄含有化合物または過酸化物のいずれでもない架橋剤を用いて実施されるものとする。

レーザー彫刻可能な単層フレキシグラフ印刷エレメントに関する。

第3の実施態様において本発明は、

(a) 可撓性の支持体と、

(b) レーザー彫刻可能な強化されたエラストマー層からなる印刷エレメントであって、このエラストマー層が、少なくとも一つの可塑性エラストマーを含み、そして機械的または熱化学的に単一的に強化されており、あるいは機械的かつ光化学的に、機械的かつ熱化学的に、光化学的かつ熱化学的にまたは機械的、光化学的かつ熱化学的に複合的に強化されている。

レーザー彫刻可能な単層フレキシグラフ印刷エレメントに関する。

本発明の好ましいエレメントで仕事をする上の利点は、このエレメントが熱可塑性のエラストマー材料から

調合されうるので、押出成形およびカレンダー掛けによって厚さの均一なエレメントを効率的に製造できることである。従って、長たらく時間のかかる加硫および粉砕が関与しない一層簡単な製造方法によって著しい経費節減が実現できる。

レーザー彫刻には、レーザー放射線の吸収、局所化された加熱および三次元的な材料の除去が関与するので、レーザー彫刻は極めて複雑な過程である。従って、予め選定した少なくとも一つのパターンを、強化された単層エレメントに対してレーザー彫刻するのは非常に複雑である。

パターンは単一の画像の印刷が得られるときのものであってもよい。いわゆる「ステップアンドリピート」法において、印刷エレメント上に同一の画像を一回より多く彫刻できる。エレメントはまた二つまたはそれ以上の異なるパターンによって彫刻して、二つまたはそれ以上の異なる別個な画像を印刷したりまたは複合的な画像をつくることができる。パターンそのものは、例えば、コンピュータによって作り出された点または線画の形、図版をスキャンして得られる形、原図の図版からとられたデジタル化された画像の形、またはレーザー彫刻に先立ってコンピュータ上で電子的に結合されうる上記のそれぞれの形のいずれかを組合わせたものであってもよい。

レーザー彫刻法に関する利点は、デジタル型の情報が利用できることである。印刷すべき画像は、彫刻工程に際してレーザーを変調するのに用いるためのデジタル情報へと転換できる。デジタル情報は遠隔の場所から伝送されてさえよい。デジタル化された画像を調節することにより修正は容易かつ迅速に行える。

本発明のレーザー彫刻はマスクまたはステンシルの使用を伴わない。これは、レーザーの焦点またはその近傍において彫刻すべき材料に衝突するからである。従って、彫刻されうる最小の形状的特徴(feature)はレーザービームそのものによって支配される。レーザービームと彫刻すべき材料は、印刷板のそれぞれの微小な領域「画素」が別個にレーザーをうけるように、互いに対して常に移動している。画像の情報は、このタイプの装置に対して、ステンシルを経由するのではなく、デジタルデータとしてコンピュータから直接送られる。

レーザー彫刻を行う時に考慮すべきことには、エレメントの深部までのエネルギーの到達、熱の消散、融解、蒸発、酸化のように加熱によって誘発される化学反応、彫刻されているエレメントの表面上方に空気に浮んだ物質の存在すること、および彫刻されているエレメントからの材料の機械的排出であるが、これらに限られるものではない。集中されたレーザービームによる金属およびセラミック材料の彫刻に関する研究努力によって、彫刻効率(単位レーザーエネルギーあたり除去される材料の体積)および精度は、彫刻される材料の特性および彫刻が起きる条件と強く関連していることが示されている。

エラストマー材料は金属およびセラミック材料とは全く異なるとはいえ、エラストマー材料を彫刻する際には似たような複雑な事柄が起きてくる。

レーザー彫刻可能な材料は通常、ある種の強度閾値を有し、これ以下では材料が除去できなくなる。この閾値より低い値では、材料中に到達するレーザーエネルギーは、材料が蒸発温度に達する以前に消散するように思われる。この閾値は金属およびセラミック材料に関しては相当高い。しかしながら、エラストマー材料に関してはこの閾値は相当低い可能性がある。この閾値を越える値においては、エネルギーの投入速度は熱の消散のような対抗的エネルギー損失メカニズムに十分に競合する。照射される領域ではなく、これの近傍で消散するエネルギーは、材料を蒸発するのに十分であろうから、彫刻された形状的特徴は巾および深さがより大きくなる。この効果は、低融点を有する材料の場合一層際立つものとなる。

より大きい強度でレーザー彫刻を行う場合は材料はイオン化されたものとなりうるが、このことは、レーザー彫刻に必要な閾値を越えて材料が励起されていることを意味する。さらに、空気に浮んだ物質がかなりの量の材料表面の上方に急速に発生する可能性があり、この物質は、放射線が材料表面に到達するのを妨げるおそれがある。吸収性の高い「雲」をまたはイオン化粒子のプラズマさえを形成しうるこのような物質の例には、蒸気、灰分、イオンなどがある。

考慮せねばならない基本的な一つの要素はレーザーの選定である。二酸化炭素レーザーまたは赤外線放出固体レーザーのようないくつかのレーザーは、連続波(CW)モードおよびパルスモードで操作される。別なタイプのレーザーは、スペクトルの紫外線領域(約200~300nm)において、高平均のピーク出力(100~150メガワット)を有するパルス(10~15ナノ秒)を生むエキシマーレーザーであり、パルスモードでのみ作用されうる。エキシマーレーザーによるポリマー材料の融蝕は、例えばマイクロエレクトロニクス用のパターン化されたレリーフの形状的特徴をつくるのに広く用いられる。この場合、エキシマービームは比較的太く、画像を有するステンシルまたはマスクを通過される。エキシマーレーザーを一つの点に焦点を結ばせることもできよう。しかしながら、エキシマーレーザーの最大変調速度は数千ヘルツの程度にすぎない。このことにより、各々の画素を彫刻できる速度が制限され、印刷板全体に対するアクセスタイムが長くなってしまう。このアクセスタイムによる制約のため、この種の応用においてエキシマーレーザーを工業的に使用するのは適当でなくなる。使用できるさらに別なレーザーは、CWモードまたはパルスモードのいずれかで作用させうる半導体ダイオードレーザーである。このようなレーザーは上述したレーザーに比べるとかなり低い出力のものである。しかしながら、本明細書

に記載のレーザー彫刻可能なフレキシグラフエレメントは、彫刻に対する閾値が上述のように低いので、上記のダイオードレーザーでさえ使用できる。現在のところ、フレキシグラフ印刷エレメントを彫刻することについて工業的意義を有するレーザーは、CO₂レーザーおよび赤外線放出固体レーザー例えばNd:YAGレーザーである。

CWモードでの彫刻とパルスモードでの彫刻との間には顕著な差が認められている。その可能な説明の一つは熱の消散を理由とするものである。CWモードで彫刻を行う時、材料は「熱的履歴」を有し、従って熱の消散の時間的および空間的度合いに関して、彫刻作用は蓄積的である。これとは対照的に、パルスモードでの熱的消散は、パルス間に時間間隔があるため熱履歴は最小となる。

従って、低いまたは中程度の放射線強度では、パルスモードの彫刻の効率はより低いであろう。材料を加熱し、融解しさえもするであろうが、但し材料を蒸発しあるいは別な仕方では材料を物理的に切り離しはしないであろうエネルギーが失われる。他方、低いまたは中程度の強度でのCW照射は、ビームが所定の領域をスキャンする間にこの領域内に蓄積される。従って低い強度においては、CWは好ましいモードであろう。放射線を吸収する物質の雲が形成されるならば、パルス間の時間間隔のうちでこの雲が消散するための時間がまかなえるであろうし、従って雲は、放射線が固体表面に効率的に到達するのを許すだろうから、パルスモードは好ましいであろう。技術上熟達な者は、パルス反復時間が熱消散時間またはプラズマが消散する時間に近くなると、材料がこの時間にわたって投入エネルギーを統合するのでパルス彫刻モードがCWモードと区別つかなくなるであろうことを認識するであろう。

非金属の彫刻は、焦点に集中される光ビームのエネルギーがホスト材料によって吸収される熱的に誘発される過程である。レーザービームは光の形のエネルギーに相当するので、レーザー彫刻されるべき材料が、吸収メカニズムを通じて光エネルギーを熱エネルギーに変換する能力を有することが重要である。

二酸化炭素レーザーは約10マイクロメートルの波長の近傍で操作されるのに対して、赤外線放出固体レーザー例えばNd:YAGレーザーは約1マイクロメートルの波長の近傍で操作される。

一般に、エラストマーそのものは10マイクロメートルの近傍の放射線を吸収でき、従って二酸化炭素レーザーで彫刻するためにレーザー放射線の吸収する別な成分を必要としない。しかしながら、このようなレーザー放射線を吸収する成分を使用するのは好ましいであろう。

対照的に、エラストマーは一般に、1マイクロメートル近傍の放射線を吸収できず、従ってこの波長で彫刻されるためには、近赤外線を放出する固体レーザーによって発生される光エネルギーを吸収しうる少なくとも一つの成分、つまりレーザー放射線吸収成分を通常必要とす

る。

材料の吸収性は多くの影響を有し、その一つは放射線の透過深さ、つまりエネルギーが到達する深さに影響を与えることによって彫刻の成績を左右することである。表面の十分下方にかなりの放射線が透過する場合、蒸発される材料が効果的に捕捉される可能性があるので物理的に切り離されていかないうちであろう。表面の下方に吸収されるエネルギーは、熱的または機械的に材料本体の内部へと消散するであろう。機械的にとは、表面下の材料の突発的な影響の結果、材料本体にわたるおよび表面上での変形が惹起されうることを意味する。得られる印刷板の画像品質および印刷特性は損なわれる。同様に、大きな強度もまたエネルギーを表面の十分下方まで到達させ、このような問題を生じる。

材料本体にわたって瞬時的な励起を行い引続いて材料本体から材料を排除することによつては、深いレリーフが得られないということが一つの可能性である。しかし、むしろ放射線が表面で吸収され、その結果、融解、蒸発および（または）酸化によって表面にある材料が物理的に切り離されていくという一層「定常的な状態」にある過程が関与しているように思われる。融解された材料の新たに後退した表面が現れ、この表面が放射線を吸収し、そして排出される。従つて吸収性は、この後退していく「皮膜深さの部分」の厚さに、およびこの「皮膜」の下方でのまた材料本体中への熱的励起の空間的な度合いに影響を与える。

近赤外線放出固体レーザーに対する材料の吸収性を増大するのに好適なレーザー放射線吸収成分の例には赤外線を吸収する染料および顔料がある。これらの成分は以下に論じるように、達成せんとする目的に応じて、単独であるいは他の放射線吸収成分および（または）他の成分と組合わせて使用できる。単独でまたは組合わせて使用できる好適な染料には、ポリ（置換）フタロシアニン化合物および金属含有フタロシアニン化合物；シアニン染料；スクアリウム染料；カルコゲノビリロアリリデン染料；クロロニウム染料；金属チオレート染料；ビス（カルコゲノビリロ）ポリメチン染料；オキシインドリジン染料；ビス（アミノアリール）ポリメチン染料；メロシアニン染料；およびキノイド染料が含まれる。アルミニウム、銅または亜鉛のような金属の微細化された粒子もまた単独であるいは他の放射線吸収成分と組合わせて使用できる。単独でまたは組合わせて使用できる好適な顔料には、カーボンブラック、グラファイト、亜クロム酸銅、酸化クロム、コバルトクロムアルミネートおよび他の暗色の無機顔料が含まれる。好ましい顔料はカーボンブラックである。

いくつかのレーザー放射線吸収成分は、機械的に強化されたエラストマー材料中で補強材として役立つことが知られよう。この二重の機能のためにカーボンブラックが特に選考される。さらに、カーボンブラック、暗

色の無機顔料および微細化された金属粒子のようないくつかのレーザー放射線の吸収成分は熱的作用剤として役立つことができ、彫刻効率、レリーフの深さおよび画像の品質を著しく左右する材料の熱容量、熱拡散およびその他の特性に影響を与える。

すべてのレーザー（二酸化炭素、近赤外線放出固体、ダイオードまたはエキシマー）のための好ましいレーザー放射線吸収成分はカーボンブラックである。

従つて当技術に熟達する者は、一つまたはそれ以上のレーザー放射線吸収成分が必要であるならば、このような成分の量は、これらが彫刻過程に、そして得られる印刷板に与えるおそれのある様々な態様の影響を考慮のうえ決定すべきことを認めるであろう。

上述に加えて、所望の特性に依存しつつ他の添加剤をエラストマーに添加してよい。このような添加剤には、可塑化剤、酸化防止剤、接着促進剤、レオロジー変更剤、オゾン防止剤、染料および着色剤ならびに非強化性の充填材がある。

エラストマー材料の厚さは所望とする印刷板のタイプによって広い範囲にわたつて変化しうる。いわゆる「薄板」については、エラストマー層の厚さは約20〜60ミル（0.05〜0.15cm）であつてよい。より厚い板は厚さが100〜250ミル（0.25〜0.64cm）のエラストマー層を有するであろう。さらに、中間的な厚さ（60〜100ミル、0.15〜0.25cm）を有する板および250ミル（0.64cm）より大きい厚さを有する板が使用できる。

ベースないしは支持体は可溶性であつてエラストマー層に十分に接着せねばならない。加えて、ベースないしは支持体はエレメントに対して寸法安定性を与える。

好適なベースないしは支持体には、金属例えば鋼およびアルミニウムの板、シートおよび箔、ならびに付加ポリマー、特にビニルクロライド、ビニルアセテート、スチレン、イソブチレンおよびアクリロニトリルのそれぞれビニリデンクロライドとのコポリマー；線状縮合コポリマー例えばポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、例えばポリヘキサメチレンセバカミド；ポリイミド例えば本発明者から譲渡された出願人の出願に係るU.S. 3, 179, 634中に開示のフィルムおよびポリエステルアミドのような、フィルム形成性の種々な合成樹脂および高分子ポリマーからつくられるフィルムまたは板が含まれる。合成的な樹脂またはポリマーのベース中には、種々の繊維（合成的であり変性されたまたは天然のもの）例えばセルロース繊維例えば木綿、セルロースアセテート、ビスコースレーヨン、紙；グラスウール；ナイロンおよびポリエチレンフタレートのような非強化性の充填材または補強材が存在してよい。強化されたこれらのベースは、積層された形で使用されてよい。さらに、ベースは接着性を向上させるために下塗りされまたは表面処理されてよい。レーザー彫刻されるべき表面の汚染または損傷を防止

するために、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、フルオロポリマー、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンまたは剥離可能な他の材料の薄いフィルムのような透明なカバーシートが使用できたレーザー彫刻に先立って取り除かれる。カバーシートもまた剥離層によって下塗りされてよい。さらに、カバーシートはパターンを有してよく、従ってこのパターンを上部層の表面に与えることができる。

本明細書に記載するレーザー彫刻可能な単層フレキシグラフ印刷エレメントは、表面の粘着性を除去するため、10に彫刻の前または後に必要に応じて処理されてよい。スチレン-ジエンブロックコポリマーから表面の粘着性を除去するのに使用されてきた好適な処理方法には、GruezmacherらのU. S. 4, 400, 459およびFickerらのU. S. 4, 400, 460中に記載のごとき臭素または塩素溶液での処理；光による仕上げすなわち、GibsonのU. S. 4, 806, 506およびEP0 17 927中に記載のごとき300nm以下の波長をもつ放射線源への曝露が含まれ、これらの特許の開示は参照によって本明細書中に組み入れられている。当技術に熟達する者にとって、このような表面処理が全体の層の光20化学的または熱化学的強化にあたらないことは明白であろう。

さらに、印刷エレメントは、化学放射線への全体的曝露、加熱またはこれらの組合わせのようなレーザー彫刻後の処理にかけられてよい。化学放射線および（または）熱への曝露は一般に、化学的硬化過程を完結することを意図している。このことは、レーザー彫刻によってつくられる頂部および床部のそして側壁の各表面について特にあてはまる。光化学的に強化された印刷板に対してレーザー彫刻後処理を行うのは特に有利であろう。30

本発明のレーザー彫刻可能な単層フレキシグラフエレメントは技術上周知の各種の技術を用いて製造できる。使用できる一つの方法は、押出成形機、特に双スクリー押出成形機内で成分を混合し、次いで混合物を支持体上に押出すことである。厚さを均一にするために、押出成形工程をカレンダー掛け工程と有利に組合わすことができ、同工程において高温の混合物は2枚の平坦なシートの間または1枚の平坦なシートと1個の剥離ロールとの間でカレンダー掛けされる。別法としては、材料が一時的な支持物上に押出成形/カレンダー掛けされ、その後所望の最終的な支持体上に積層される。熱化学的硬化反応によって強化されるべきエレメントについては、押出成形およびカレンダー掛け工程の温度は、硬化反応を開始するのに必要な温度より著しく低くなければならないことが理解されよう。

印刷エレメントは、適当な混合手段、例えばバンバリー混合機内で成分を混合し、次いで材料を適当な鋳型中に圧入することによっても製造できる。材料は一般に、支持体とカバーシートとの間で押圧されるか、または2枚の一時的な支持物の間で押圧され、続いて所望の支持

体上に積層される。鋳造工程には圧力および（または）熱が関与する。上述した方法におけるのと同様に、熱化学的硬化反応によって強化されるべきエレメントについては、鋳造工程の温度は熱化学的硬化反応を開始するのに必要な温度より著しく低くなければならないことが理解されよう。

別な方法は、適当な溶媒中に成分を溶解しそして（または）分散し、そして混合物を支持体上にコーティングすることである。材料は一層としてまたは同一の組成をもつ複数層としてコーティングされてよい。支持体上にエラストマー層の一つまたはそれ以上のコーティングを吹付けることも可能である。溶媒の選定はエラストマー材料および他の添加剤の組成にまさに依存するであろうことが理解されよう。熱化学的に硬化されるべきエレメントについては、溶媒コーティングまたは吹付けが好ましいであろう。

エラストマー材料が機械的に強化されるエレメントの場合、材料が支持体に施された後は、エレメントはレーザー彫刻に対して十分に準備されている。必要ならば、上述に論じたようにレーザー彫刻に先立ってエレメントの粘着性を除去することができる。

エラストマー材料が光化学的に強化されるエレメントの場合、支持体へのエラストマー材料の施用の後、レーザー彫刻に先立って深部までの光硬化を行うために、引続いて化学的放射線への全体的曝露が行われるべきである。エラストマー層の光化学的強化を行うには全体的曝露が重要である。放射線源は放出される波長が光開始剤系の有感領域に合致するように選定されねばならない。一般に、光開始剤は紫外線に対して感受性を有する。従って、放射線源は好ましくは約250nm～500nmの波長範囲を有する放射線を有効量供給せねばならない。太陽光線に加えて、好適な高エネルギー放射線源には、炭素アーク、水銀蒸気アーク、蛍光灯、電子フラッシュ装置、電子ビーム装置および写真用フラッドランプが含まれる。水銀蒸気ランプ、紫外線蛍光管および太陽灯が好適である。強度が光硬化を開始するのに十分にあり、材料を融蝕しないならば、レーザーが使用できる。曝露時間は放射線の強度とエネルギーのスペクトル分布、放射線の感光性材料からの距離、および感光性組成物の性質と量によって変化するであろう。除去可能なカバーシートは、曝露の後そしてレーザー彫刻の前にそれが除去されるかぎり、曝露工程に際して存在してよい。

エラストマー材料が熱化学的に強化されるエレメントの場合、支持体へのエラストマー材料の施用に続いて、熱化学的強化を行うためにレーザー彫刻に先立って加熱工程がなければならない。加熱工程の温度はエラストマー材料を熱化学的に強化するのに十分でなければならず、またエラストマー材料中に熱開始剤および（または）反応基の性質に依存するであろう。上記に論じたごとく、温度は、エラストマー材料を劣化することなく熱

化学的強化を行うのに十分でなければならない。加熱は、慣用的な任意の加熱手段例えばオープン、マイクロウェーブまたは赤外線ランプを使用することにより行える。加熱時間は温度および感熱性組成物の性質と量とに従って変化するであろう。除去可能なカバースHEETは、それが加熱の後そしてレーザー彫刻の前に依然として除去できる限り、加熱工程に際して存在してよい。

光化学的および熱化学的強化がともに行われるエレメントの場合、エレメントは化学放射線に曝露されるとともに加熱されて強化される。曝露および加熱工程は、同時的な加熱および曝露を含めて任意の順序で実施されてよい。

いくつかの場合には、同一の組成を有する複数のより薄い層を施すことによってエレメント中に個別的な複数の層をつくるのが好ましいであろう。これは、光化学的に強化される層の場合、特に有利である。薄層の各々を施した後、これの光化学的硬化を行うために材料を化学放射線に曝露することができる。レーザー放射線吸収成分および（または）機械的補強材が化学放射線に関して高い光学濃度を有する場合または、例えばカーボンブラックが層内に存在する時のように、抑制剤として働く場合、上記のことは光化学的硬化を実施するのに望ましいであろう。光化学硬化されていない材料の固有の粘着性は、すべての薄層が互いに固くくつきあっていることを確実にするのに一般に十分である。

レーザー彫刻されたフレキシグラフ印刷板に対してそれを望むならば、ざらついた表面をつくるために上部層をさらに処理してよい。ざらついた表面は例えばパターンの施されたカバースHEETへの積層、エンボス、化学薬品またはレーザーによるエッチング、表面上に突出する小さい粒子を層に含ませることなど各種の周知な技術によってつくることができる。

実施例

パルスモードでのレーザー彫刻

パルスモードのNd:YAGレーザー、Spectra-Physics D

$$\text{平均彫刻効率} = \frac{\text{凹みの容積}}{\text{全エネルギー}} \text{ cm}^3/\text{キロワット時}$$

フレキシグラフ印刷板をつくるための連続波モードでのレーザー彫刻

CO₂レーザーまたはNd:YAGレーザーを備えた商業的なレーザー彫刻装置で試料材料を彫刻した。いずれの場合も、回転ドラムの外側に試料を取付けた。CO₂レーザー装置の場合、レーザービームをドラムの軸に平行に向け、そして並進用の親ねじ上に取付けた折返し鏡 (folding mirror) によって試料に向って誘導した。Nd:YAGレーザーの場合、折返し鏡は固定しており、ドラムがその軸に対して平行移動した。次に、ドラム上に取付けた試料にあたるようにレーザーの焦点を結んだ。ドラムが回転されそしてレーザービームに対して並進されると、試

CR-11 (カリフォルニア州、Mountain ViewのSpectra-Physics Corp.)、および計算機制御されたX-Z並進ステージ (ペンシルバニア州、Harrison CityのDaedal Co.) からなる試験装置上で試料をレーザー彫刻した。レーザーはパルス継続時間約200ミリ秒、反復速度10ヘルツの長パルスモードで作用させた。レーザービームは、焦点距離40ミリのレンズで焦点が結ばれ、そして並進ステージ上に支持された試料に真空を経由してあてられた。ステージのX方向の速度は、100ミリのレーザー反復時間に際しての並進によって下記に示す個々のレーザーパルスの間に適当な距離が生まれるように選定した。一連の水平線 (X方向の線) どうしの間でレーザーが遮断され、並進ステージが予め決められた距離だけ上方に (Z方向に) 移動された。こうすることによって深さのついたレリーフのある2次元のパターンが得られた。

試験条件は以下のとおりであった。

試験パターン1

レーザーパルスエネルギー=5ミリジュール

X方向の間隔=33マイクロメートル

Z方向の間隔=350マイクロメートル

試験パターン2

レーザーパルスエネルギー=5ミリジュール

X方向の間隔=33マイクロメートル

Z方向の間隔=50マイクロメートル

試験パターン1においては、試料中に平行な溝が形成された。次いでDekTak 3030プロファイルメータ (カリフォルニア州、Santa BarbaraのVeeco Instrument Inc.) を用いて平行溝の形状と寸法を計測した。このデータは試料材料の画像品質の可能性に関する情報を与えた。

試験パターン2においては、試料中に正方形の凹みが形成された。この凹みの容積を計測した。容量と供給した全エネルギーとを用いて以下のように平均彫刻効率を算出した。

料は螺旋状に曝露された。レーザービームは画像データすなわち支持構造をもつまたはもたない点、線およびテキスト文字によって変調され、試料材料中に彫刻されたレリーフを有する2次元の画像が得られた。

レリーフの深さは、床部の厚さと印刷板の厚さとの差として計測した。平均の彫刻効率もまた計算した。

印刷

Zahn2号カップを用いて測定して20秒の粘度までEIC Aqua Refresh EC 1296で希釈されたFilm III Deuse Black EC 8630インキ (Environmental Inks & Coatings, Morganton, NC) を使用して、Mark Andy press System 830 (Chesterfield, MO) 上で彫刻された印刷板によって印

刷試験を行った。印刷はIli Gloss 40FS S246の紙 (Fass on, Painesville, OH) に行った。すべての試料をオペレータによって最適と判断される印刷圧力の下で毎分120フィートの速さで試験した。印刷板も最も細い白抜き線 (reverse line) の巾、ハイライトドットの寸法および印刷されたハーフトーンのスケーラを測定することによって評価した。

実施例 1

Moriyama式パッチミキサー内で10phrの水準までカーボンブラックを予め配合したスチレン-イソブレン-スチレンブロックコポリマー (Kralon® 1107, Shell Chemical Co., Houston, TX) から、レーザー彫刻可能な機械的に強化された熱可塑性エラストマー層を製造した。このブレンドされた混合物を30ミリの双スクリュウ押出成形機に送り、そしてポリエチレンテレフタレート支持体と、シリコン離型層を被覆したポリエチレンテレフタレートの一時的な保護シートとの間に182℃で押し出した。支持体と一時的な保護シートはともに5ミリ (0.013cm) の厚さを有した。保護シートを除いた層全体の厚さは104ミル (0.26cm) であった。印刷エレメントは32.3のショアーA硬度および42.3の弾性を有した。

レーザー彫刻に先立って保護シートを除去した。パルスモード彫刻の試験の結果、印刷エレメントをレーザー彫刻して肩部がかなり鋭い3ミル (0.0076cm) の深さに溝を形成できることが示された。平均彫刻効率は450cm³/キロワット時であった。

後記の表1および2に追加的な結果を示す。上述したエレメントを異なったレーザー彫刻条件 (A~D) の下で評価したことに注目されたい。

実施例 2

Moriyama式パッチミキサー内で15phrの水準までカーボンブラックを予め配合したスチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー (Kralon® 1102, Shell Chemical Co., Houston, TX) から、レーザー彫刻可能な機械的に強化された熱可塑性エラストマー層を製造した。予め配合した材料を鋳型を用いてポリエチレンテレフタレート支持体と、シリコン離型層を被覆したポリエチレンテレフタレートの保護用カバーシートとの間にプレスして保護用カバーシートを含めない最終的な全体の厚さを104ミル (0.26cm) とした。

保護用カバーシートはレーザー彫刻に先立って取り除いた。結果を表1および2に示す。上述したエレメントを異なったレーザー彫刻条件 (A~C) の下で評価したことに注目されたい。

実施例 3

スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロックコポリマー (Kralon® 1102, Shell Chemical Co., Houston, TX) を熱可塑性エラストマー材料として用いそして15phrの水準まで予め配合することにより実施例2の手順を反復した。レーザー彫刻試験の結果を後記の表1およ

び2に示す。上述したエレメントを異なったレーザー彫刻条件 (A~C) の下で評価したことに注目されたい。実施例4および5

エチレン/η-ブチルアクリレート/一酸化炭素のコポリマー (Elvaloy® IIP, E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE) を熱可塑性エラストマー材料として使用した25phr (実施例4) および15phr (実施例5) の水準まで予め配合することにより実施例2の手順を反復した。レーザー彫刻試験の結果を下記の表1および2に示す。実施例5に記載のエレメントを異なったレーザー彫刻条件 (A~D) 下で評価したことに注目されたい。

表 1

実施例	レーザー	モード ^a	出力	彫刻効率 ^b
1A	CO ₂	CW	320W	450
1B	YAG	CW	35W	864
1C	YAG	P	25W	453
1D	YAG	P	125W	439
2A	CO ₂	CW	600W	403
2B	YAG	P	5W	828
2C	YAG	P	25W	1385
3A	CO ₂	CW	600W	891
3B	YAG	P	5W	1061
3C	YAG	P	25W	1747
4	YAG	CW	30W	413
5A	CO ₂	CW	400W	429
5B	YAG	CW	30W	431
5C	YAG	P	5W	663
5D	YAG	P	25W	1312

a CW=連続波

P=パルス

b 単位はcm³/キロワット時

表 2

実施例	印刷板の画像		印刷の結果		
	線の巾 ^a	ドット寸法 ^b	線の巾	ドット寸法 ^b	ハーフトーンスケール
1A	350	280	150	310	4~95%
1B	390	—	200	220	50~95%
1C	200	150	—	—	—
1D	275	75	—	—	—
2A	339	120	—	—	—
2B	150	30	—	—	—
2C	200	40	—	—	—
3A	538	100	—	—	—
3B	155	30	—	—	—
3C	200	50	—	—	—
4	200	300	—	—	—
5A	317	100	—	—	—

23

24

実施例	印刷板の画像		印刷の結果		
	線の巾 ^a	ドット寸法 ^b	線の巾	ドット寸法 ^b	ハーフトーンスケール
5B	225	225	—	—	—
5C	155	50	—	—	—
5D	214	110	—	—	—

a 白抜き線の巾(マイクロメートル)

b ハイライトドット寸法(マイクロメートル)

実施例 6

本例はレーザー彫刻されたフレキシグラフ印刷板の表面の粘着性がさらに光で処理することにより除去される本発明の方法を例示する。

機械的に強化された印刷エレメントを実施例に記載のごとく調製した。550ワットの出力の連続波モードで作用するCO₂レーザーを使用してエレメントを彫刻した。彫刻された印刷板の表面は粘着性であった。次いで印刷板をDu Pont Cyrel® Light Finish/Post Exposure装置(E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE) 中で10分間光による処理を行った。光により処理した印刷板は触っても粘着性でなかった。数日の後、肉眼で検査すると、光により処理した印刷板表面には塵および糸くずの蓄積が著しく少ないことが示された。

印刷板上の画像および印刷結果に関する解析を下記の表3に示す。

試料	表 3		
	白抜き線の巾 ^a	ハイライトドット寸法 ^b	ハーフトーンスケール
印刷板上の画像	180	180	—
印刷結果	90	300	20~90%

a マイクロメートル単位

実施例 7

本例は、レーザー彫刻可能な単層フレキシグラフ印刷

エレメントをつくるために機械的にも光化学的にも強化されているエラストマー材料の使用を例示する。

Moriyama式パッチミキサー内でカーボンブラックをスチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー (Kralon® 1107) と10phrの水準まで予め配合した。

下記に示す成分をホットミリング装置内で60gの塩化チメレンと共に150℃で15分間ミル処理した。

成分	量 (g)
スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー (Kralon® 1102)	161
10phrのカーボンブラック (上記のもの) を含むスチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー	4.6
1,6-ヘキサジオールジアクリレート	30
酪酸化ヒドロキシトルエン	3
2-フェニル-2,2-ジメトキシアセトフェノン	9

ミル処理した混合物を、火炎処理した5ミル (0.013cm) のポリエステル支持体と、シリコーン離型層を予め被覆した5ミル (0.013cm) のポリエステルカバーシートとの間にホットプレスして、30ミル (0.076cm) のエラストマー層を形成した。この層をCyrel® の30×40の露光装置 (E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE) 内で10分間、両面を活性線に全体露光することによって光化学的に強化した。得られる印刷エレメントは光沢がありまた粘着性がなかった。

このエレメントを試験パターン1および2を用いることにより、パルスモードのNd:YAGレーザーでレーザー彫刻した。溝の巾は4.16ミル (0.011cm) であり、深さは0.4ミル (0.0010cm) であった。彫刻効率は17cm²/キロワット時であった。

フロントページの続き

(72) 発明者 レーバーツアマー、エルンスト
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1934
2. グレンミルズ、ウツドチャックウェイ 48

(72) 発明者 シア、ポール・トマス
アメリカ合衆国ニュージャージー州 07
728. フリーホールド、ランカスターロード 86

(72) 発明者 フアン・ズウレン、キャロル・マリー
アメリカ合衆国デラウェア州 19803. ウイルミントン、ウツドロウアベニュー-12 3

(56) 参考文献 特開 平 2-72949 (J P, A)
特開 平 2-139238 (J P, A)

特開 平 5-24172 (J P, A)

実開 昭 52-27317 (J P, U)

米国特許2014043 (U S, A)

米国特許3991673 (U S, A)

英国公開2223984 (G B, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. ⁸, D B名)

B41C 1/02 - 1/18

B41N 1/00 - 1/24 301

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.